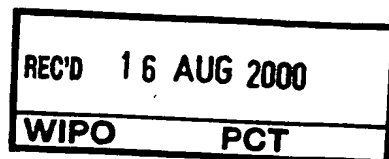




PCT/FR 00/01939



# BREVET D'INVENTION

10/031201

25/1

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 JUL. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

## SIEGE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

-26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **15 JUIL 19 9**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9909168**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**  
DATE DE DÉPÔT **15 JUIL. 1999**

**2 DEMANDE** Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire  
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale  
☒ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**COMPOSITIONS A BASE D'UN COPOLYMERE DE L'ETHYLENE ET DE L'ALCOOL VINYLIQUE ET DE POLYPROPYLENE.**

**3 DEMANDEUR (S)** n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**ELF ATOCHEM S.A.**

Forme juridique

Nationalité (s) **FRANCAISE**

Adresse (s) complète (s)

**4/8, cours Michelet  
92800 PUTEAUX**

Pays

**FRANCE**

**4 INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

**5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES** ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

**6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**  
pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

**7 DIVISIONS** antérieures à la présente demande n° date n° date

**8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**  
(nom et qualité du signataire)

**Henry NEEL**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

HN/fo

AM 1505

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

990 9168

TITRE DE L'INVENTION :

COMPOSITIONS A BASE D'UN COPOLYMERE DE L'ETHYLENE ET DE L'ALCOOL VINYLIQUE  
ET DE POLYPROPYLENE.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.

4/8, cours Michelet

92800 PUTEAUX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

M. Denis BERTIN

Le Gall Gremonville

76970 MOTTEVILLE

M. Yves GERMAIN

3, allée Parc Maubuisson

27470 SERQUIGNY

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

15 juillet 1999

Henry NEEL



## COMPOSITIONS A BASE D'UN COPOLYMÈRE DE L'ÉTHYLÈNE ET DE L'ALCOOL VINYLIQUE ET DE POLYPROPYLENE

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions à base d'un copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique (EVOH) et de polypropylène. Les copolymères EVOH sont barrière à de nombreux gaz et en particulier à l'oxygène. De nombreux emballages alimentaires comprennent une couche constituée d'un film EVOH. Les compositions à base d'EVOH et de polyoléfine et riches en EVOH ont aussi de bonnes propriétés barrière. Les compositions de l'invention sont utiles pour faire des films barrière dans les emballages alimentaires.

10

15

[Le problème technique]

20

25

30

Les copolymères EVOH en général ont diverses excellentes propriétés telles qu'une propriété d'imperméabilité à l'oxygène, une résistance mécanique, etc..., et trouvent, en tant que tels, une application dans de nombreuses utilisations comme films, feuilles, matériaux pour récipients, fibres textiles, etc. Cependant, ce copolymère donne naissance à une variation de l'épaisseur du produit dans le procédé de moulage pour la fabrication d'un film ou d'une feuille, avec une baisse consécutive de l'aptitude à la commercialisation du produit et, à cause du défaut d'étirabilité et de flexibilité, donne naissance à un tirage non uniforme au cours de l'emboutissage profond et d'autres procédés faisant intervenir une force d'étirement, ou des trous d'aiguille au cours de l'utilisation du produit, imposant ainsi de sérieuses limitations à son application comme matière première d'emballage. On peut ajouter des polyoléfines dans l'EVOH, les mélanges obtenus sont plus souples et se transforment mieux. Cependant on ne sait pas en ajouter plus de 20% en gardant les propriétés barrière.

La barrière à l'oxygène des copolymères EVOH est fortement diminuée quand l'humidité relative (RH) augmente par contre les mélanges d'EVOH et de

polyoléfine sont moins sensibles à l'humidité relative, c' st un autre raison pour ajouter des polyoléfines dans l'EVOH.

Une autre raison pour ajouter des polyoléfines dans l'EVOH est que les polyoléfines sont en général beaucoup moins chères que l'EVOH.

5 Un but de la présente invention est de préparer des compositions à base d'EVOH et contenant le plus possible de polypropylène tout en gardant de bonnes propriétés barrière.

[L'art antérieur]

10

Le brevet EP 418 129 décrit des mélanges à base d'EVOH comprenant 9,5 à 14,25 % de polypropylène et 5 % de compatibilisant. Ces mélanges se transforment facilement, les films obtenus sont utilisés dans des emballages.

15

Le brevet EP 441 662 décrit les mêmes mélanges mais montre que les films obtenus à partir de ces mélanges résistent mieux à l'eau chaude et à la vapeur que les films d'EVOH pur, c'est à dire que les emballages comprenant ces films résistent à la stérilisation. Cet avantage est important pour les emballages alimentaires. Dans ces deux brevets le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est égal à 3, les MFI sont mesurés à 230°C sous une charge de 2,16 kg. La demanderesse a essayé d'augmenter la proportion de polypropylène dans le mélange mais n'a pas pu le transformer en film.

20

25

Le brevet EP 440 559 décrit des mélanges d'EVOH, de polyoléfine et de compatibilisant. Dans l'exemple comparatif 4 il est montré un mélange (en poids) de 60 % d'EVOH, de 35 % de polypropylène et de 5 % de compatibilisant, c'est à dire que le rapport de la quantité de polypropylène à celle de compatibilisant est égal à 7. Le film obtenu n'est pas barrière à l'oxygène.

30

Le brevet EP 444 977 décrit des mélanges d'EVOH, de polyoléfine et de compatibilisant. Dans l'exemple comparatif 4 il est montré un mélange (en poids) de 55 % d'EVOH, de 20 % de polypropylène et de 25 % de compatibilisant, c'est à dire que le rapport de la quantité de polypropylène à celle de compatibilisant est égal à 0,8. Le film obtenu n'est pas barrière à

l'oxygène. De plus dans ce mélange le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est égal à 0,29.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'en choisissant le rapport du MFI de l'EVOH à celui du polypropylène au delà de 5 et en choisissant la proportion du compatibilisant et du polypropylène telle que le rapport de la quantité de polypropylène à celle de compatibilisant est comprise entre 1 et 5 on obtenait des mélanges d'EVOH, de polypropylène et de compatibilisant pouvant contenir jusqu'à 45 % de polypropylène. De plus ces mélanges sont facilement transformables et sont de bonnes barrières à l'oxygène. D'autres avantages apparaitront au cours du texte.

#### [Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition comprenant (en poids) :

- 55 à 99,5 parties de copolymère EVOH,
- 0,5 à 45 parties de polypropylène (A) et de compatibilisant (B), les proportions de (A) et (B) étant telles que  $(A) / (B)$  est compris entre 1 et 5,
- le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est plus grand que 5, "MFI" désignant l'indice de fluidité à l'état fondu.

#### [Description détaillée de l'invention]

Le copolymère EVOH est aussi appelé copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié. Le copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié à employer selon la présente invention est un copolymère ayant une teneur en éthylène de 20 à 60 % en moles, de préférence de 25 à 55 % en moles, le degré de saponification de son composant acétate de vinyle n'étant pas inférieur à 95 % en moles.

Avec une teneur en éthylène inférieure à 20 % en moles, la propriété d'imperméabilité à l'oxygène dans des conditions de forte humidité n'est pas aussi élevée qu'on le souhaiterait, tandis qu'une teneur en éthylène dépassant 60 % en moles conduit à des baisses de la propriété d'imperméabilité à

l'oxygène, de l'aptitude à l'impression et d'autres propriétés physiques. Lorsque le degré de saponification ou d'hydrolyse est inférieur à 95 % en moles, la propriété d'imperméabilité à l'oxygène et la résistance à l'humidité sont sacrifiées. Parmi ces copolymères saponifiés, ceux qui ont des indices de fluidité à chaud dans l'intervalle de 0,5 à 100 g/10 minutes sont particulièrement utiles. Avantageusement le MFI est choisi entre 10 et 30 (g / 10mm à 230°C sous 2,16 kg) tout en respectant le rapport avec le MFI du polypropylène.

Il est entendu que ce copolymère saponifié peut contenir de faibles proportions d'autres ingrédients comonomères, y compris des  $\alpha$ -oléfines comme le propylène, l'isobutène, l' $\alpha$ -octène, l' $\alpha$ -dodécène, l' $\alpha$ -octadécène, etc..., des acides carboxyliques insaturés ou leurs sels, des esters alkyliques partiels, des esters alkyliques complets, des nitriles, des amides et des anhydrides desdits acides, et des acides sulfoniques insaturés ou leurs sels.

La perméabilité à l'oxygène des films de copolymères EVOH mesurée selon ASTM D 3985 s'exprime en  $\text{cm}^3$  d'oxygène par  $\text{m}^2$  pour 24 heures pour une différence de pression de 1 bar et une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ . Par simplification on la désigne par  $\text{O}_2\text{GTR}$  dans la suite du texte.

$\text{O}_2\text{GTR}$  varie proportionnellement avec l'inverse de l'épaisseur du film.

Un EVOH comprenant 38 % en mole de motifs éthylène à une  $\text{O}_2\text{GTR}$  de 0,72 pour 0 % RH et 3,1 pour 75 % RH.

Un EVOH comprenant 29 % en mole de motifs éthylène a une  $\text{O}_2\text{GTR}$  de 0,1 pour 0 % RH et 1,41 pour 75 % RH. Ces qualités sont produites industriellement et sont disponibles dans le commerce.

On utilise l'une ou l'autre de ces qualités en différentes épaisseurs selon la barrière demandée (nature du produit à conserver, durée de conservation...).

S'agissant de (A) c'est un polypropylène homo ou copolymère, le copolymère peut être de type bloc ou statistique. S'agissant des copolymères le copolymère peut être choisi parmi les  $\alpha$  oléfines ayant jusqu' à 30 atomes de carbone. A titre d'exemples d' $\alpha$  oléfines on peut citer le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-



1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

5 Le comonomère peut être aussi un diène. (A) peut être mélangé avec de l' EPR (abréviation de "Éthylène-Polypropylène-Rubber, élastomère éthylène-polypropylène) ou avec de l'EPDM (abréviation de Éthylène-Polypropylène-diène, élastomère éthylène-polypropylène-diène).

Avantageusement le polymère (A), qui peut être un mélange de  
10 plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% en moles de propylène.

Avantageusement le MFI de (A) est compris entre 0,5 et 3 (en g/10mm à 230°C sous 2,16 kg) et de préférence 1 à 2,5 bien évidemment tout en respectant la condition du rapport de MFI avec l'EVOH.

15 Les MFI utilisés dans le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène sont mesurés dans les mêmes conditions de température et sous la même charge. Avantageusement la mesure est faite à 230°C sous une charge de 2,16 kg. Selon une forme avantageuse ce rapport est compris entre 5 et 25 et de préférence entre 8 et 15. Des valeurs au delà de 25 ou même  
20 entre 30 et 40 sont possibles mais présentent peu d'intérêt parce que les compositions correspondantes à base d'EVOH ne sont pas toujours reproductibles.

Quant au compatibilisant (B) il s'agit de tout polymère permettant la dispersion du polypropylène dans l'EVOH. A titre d'exemple on peut citer les  
25 polyoléfines fonctionnalisées telles que le polyéthylène homo ou copolymère greffé par l'anhydride maléique, le polypropylène homo ou copolymère greffé par l'anhydride maléique, les élastomères EPR ou EPDM greffés par l'anhydride maléique. Avantageusement (B) est soit un polyéthylène portant des greffons polyamide soit un polypropylène portant des greffons polyamide.

30 S'agissant du polyéthylène portant des greffons polyamide il résulte de la réaction (i) d'un copolymère (B1) de l'éthylène et d'un monomère insaturé X greffé ou copolymérisé avec (ii) un polyamide (B2). On commence par préparer

(B1) qui est soit un copolymère de l'éthylène et d'un monomère insaturé X, soit un polyéthylène sur lequel on greffe un monomère insaturé X. X est tout monomère insaturé pouvant être copolymérisé avec l'éthylène ou greffé sur le polyéthylène et possédant une fonction pouvant réagir avec un polyamide.

5 Cette fonction peut être un acide carboxylique, un anhydride d'acide dicarboxylique, un époxyde.....

A titre d'exemple de monomère X on peut citer l'acide (méth)acrylique, l'anhydride maléique,..... les époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle. On utilise avantageusement l'anhydride maléique.

10 S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer X on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, elles ont été citées plus haut et comprennent aussi le polypropylène,

15 - les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,

20 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- le polyéthylène peut comprendre plusieurs comonomères.

25 Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

30 - le polyéthylène basse densité (LDPE)

- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)

- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)

5       - le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite

10       constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le

15       méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)

- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)

- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM

- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

20       S'agissant des copolymères de l'éthylène et du monomère X c'est-à-dire ceux dans lesquels X n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de X et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu' on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés par X. On utilise avantageusement les

25       copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 1 et 50 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut.

30       On entend par polyamide (B2) les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un

ou plusieurs lactames tels qu le caprolactame, oenantholactame et lauryllactame ;

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylène-diamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique :

- ou des mélanges de plusieurs monomères ce qui conduit à des copolyamides.

On peut utiliser des mélanges de polyamides. On utilise avantageusement le PA 6, le PA-11, le PA 12, le copolyamide à motifs 6 et motifs 12 (PA-6/12), et le copolyamide à base de caprolactame, hexaméthylènediamine et acide adipique (PA-6/6.6).

(B2) est un polyamide ou un oligomère de polyamide. Des oligomères de polyamide sont décrits dans EP 342066.

Les polyamides (B2) peuvent être à terminaisons acides, amine ou monoamine. Pour que le polyamide ait une terminaison monoamine il suffit d'utiliser un limiteur de chaîne de formule



$\text{R}_2$  dans laquelle :

$\text{R}_1$  est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 20 atomes de carbone,

$\text{R}_2$  est un groupement ayant jusqu'à 20 atomes de carbone alkyle ou alcenyle linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique saturé ou non, un radical aromatique ou une combinaison des précédents. Le limiteur peut être par exemple la laurylamine ou l'oleylamine.

Avantageusement (B2) est un PA-6, un PA-11 ou un PA-12. Selon une autre forme avantageuse de l'invention (B2) est un oligomère mono aminé de PA 6 de préférence de masse comprise entre 1000 et 3500.

La proportion de (B2) dans  $\text{B}_1 + \text{B}_2$  en poids est avantageusement comprise entre 0,1 et 60 %.

La réaction de (B1) avec (B2) s'effectue de préférence à l'état fondu. On peut par exemple malaxer (B1) et (B2) dans une extrudeuse à une température généralement comprise entre 230 et 250°C. Le temps de séjour moyen de la matière fondue dans l'extrudeuse peut être compris entre 10  
5 secondes et 3 minutes et de préférence entre 1 et 2 minutes.

S'agissant de (B), polypropylène portant des greffons polyamide, il résulte de la réaction (i) d'un homopolymère ou d'un copolymère (B3) du propylène comprenant un monomère insaturé X, greffé ou copolymérisé, avec  
10 (ii) un polyamide (B2).

On commence par préparer (B3) qui est soit un copolymère du propylène et d'un monomère insaturé X, soit un polypropylène sur lequel on greffe un monomère insaturé X. X est tout monomère insaturé pouvant être copolymérisé avec le propylène ou greffé sur le polypropylène et possédant une  
15 fonction pouvant réagir avec un polyamide. Cette fonction a été définie plus haut. S'agissant des polypropylènes greffés on peut greffer X sur des polypropylènes homo ou copolymères, tels que des copolymères éthylène propylène majoritaires en propylène (en moles). Le greffage est une opération connue en soi. S'agissant de (B3) dans lequel X est greffé on peut dans la même extrudeuse d'abord greffer X dans les premières zones puis introduire  
20 quelques zones plus loin le produit (B2). (B2) a été défini plus haut.

La réaction entre (B3) et (B2) se fait dans les mêmes conditions que la réaction entre (B1) et (B2).

Avantageusement le rapport (en poids) entre (A) et (B) est compris entre 2 et 4.

25 Les mélanges de l'invention peuvent être préparés par mélange à l'état fondu dans des extrudeuses (mono ou bi vis), des malaxeurs BUSS, des mélangeurs BRABENDER et en général les dispositifs habituels de mélange des thermoplastiques.

Les compositions selon l'invention peuvent renfermer en outre au moins  
30 un additif choisi parmi :

- les colorants ;
- les pigments ;

- les azurants ;
- les anti-oxydants ;
- les stabilisateurs UV.

5 L'invention concerne aussi les films constitués des compositions précédentes, les structures multicouches comprenant un film ou une couche constituées des compositions précédentes et les emballages comprenant ces structures.

[Exemples]

10 On a utilisé les matières suivantes :

- |    |                 |  |
|----|-----------------|--|
| 15 | EVOH E          | copolymère éthylène - alcool vinylique à 38 % molaire d'éthylène MFI 8 (210°C - 2,16 kg), température de fusion 183°C, température de cristallisation 160°C, Tg (température de transition vitreuse) 61°C. |
| 20 | EVOH D          | copolymère éthylène alcool vinylique à 29 % molaire d'éthylène, MFI 15 (230°C - 2,16 kg), température de fusion 188°C, température de cristallisation 163°C, Tg (température de transition vitreuse) 62°C. |
| 25 | EVOH DC         | copolymère éthylène alcool vinylique à 32 % molaire d'éthylène, MFI 6 (230°C - 2,16 kg), température de fusion 188°C, température de cristallisation 163°C, Tg (température de transition vitreuse) 62°C.  |
| 30 | PP 3020 GN 3    | Polypropylène fourni par APPRYL®, copolymère statistique de point de fusion 148°C (10°C/ min) et MFI 1,8 (230°C - 2,16 kg).  |
|    | PP 3010 GN 5    | Polypropylène fourni par APPRYL®, copolymère bloc de point de fusion 163°C (10°C/ min) et MFI 1,4 (230°C - 2,16 kg).   |
|    | VESTOLEN P9000® | Polypropylène fourni par HÜLS de MFI 2 (230°C - 2,16 kg).  |
|    | MOPLEN          | Polypropylène statistique à 3 % d'éthylène et de MFI 2 (230°C - 2,16 kg).  |
-

- COMP 1      Compatibilisant, copolymère éthylène polypropylène à 88 %  
en mole de polypropylène greffé par 1 % d'anhydride  
maleique puis condensé avec un oligomère de polyamid 6  
monoaminé de masse 2500.
- 5      COMP 2      Compatibilisant, copolymère éthylène polypropylène à 88 %  
en mole de polypropylène greffé par 1 % d'anhydride  
maléique.

Les mélanges ont été effectués sur malaxeur BUSS® 15D.

Les resultats sont sur le tableau 1 ci dessous dans lequel les proportions  
10      sont en poids :

## TABLEAU 1

| Exemples (comparatifs marqués #)                                | 1 #  | 2 # | 3 # | 4 # | 5   | 6    | 7    | 8   | 9    |
|---|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|------|
| EVOH E  |      | 100 |     |     |     |      |      |     |      |
| EVOH DC   |      |     | 80  | 80  |     |      |      |     |      |
| EVOH D  | 100  |     |     |     | 80  | 80   | 60   | 60  | 60   |
| PP 3020 GN3   |      |     |     |     |     |      |      | 30  |      |
| PP 3010 GN5   |      |     |     |     |     |      | 30   |     | 30   |
| VESTOLEN P9000  |      |     |     |     |     | 15   |      |     |      |
| MOPLEN  |      |     | 15  | 15  | 15  |      |      |     |      |
| COMP 1  |      |     | 5   |     | 5   | 5    | 10   | 10  |      |
| COMP 2  |      |     |     | 5   |     |      |      |     | 10   |
| MFI EVOH /MFI (A) à 230°C - 2,16 kg                             |      |     | 3   | 3   | 7,5 | 37,5 | 10,7 | 8,3 | 10,7 |
| O <sub>2</sub> GTR RH 0 % 23°C                                  | 0,08 | 0,7 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,1  | 0,4  | 0,3 | 0,4  |
| O <sub>2</sub> GTR RH 75 % 23°C                                 | 1,1  | 3   | 1,4 | 1,4 | 1   | 1,2  | 2    | 2   | 5,4  |
| Rapport<br>O <sub>2</sub> GTR 75% RH / O <sub>2</sub> GTR 0% RH | 14   | 4   | 5   | 5   | 5   | 12   | 5    | 6   | 13   |



## REVENDICATIONS

- 1 Composition comprenant (en poids) :  
- 55 à 99,5 parties de copolymère EVOH,  
5 - 0,5 à 45 parties de polypropylène (A) et de compatibilisant (B),  
les proportions de (A) et (B) étant telles que (A) / (B) est compris entre 1  
et 5,  
- le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est plus  
grand que 5, "MFI " désignant l'indice de fluidité à l'état fondu.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le MFI de (A)  
est compris entre 0,5 et 3 (en g/10mm à 230°C sous 2,16 kg) .
- 15 3 Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le rapport  
du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est compris entre 5 et 25, les  
MFI étant mesurés à 230°C sous une charge de 2,16 kg.
- 4 Composition selon la revendication 3 dans laquelle le rapport des  
MFI est compris entre 8 et 15.
- 20 5 Composition selon l'une quelconque des revendications  
précédentes dans laquelle le rapport en poids (A)/(B) est compris entre 2  
et 4.
- 25 6 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5  
dans laquelle (B) est un polyéthylène portant des greffons polyamide qui  
résulte de la réaction (i) d'un copolymère (B1) de l'éthylène et d'un  
monomère insaturé X greffé ou copolymérisé avec (ii) un polyamide (B2).
- 30 7 Composition selon la revendication 6 dans laquelle (B1) est choisi  
parmi les copolymères éthylène-anhydride maléique et les copolymères  
éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères

comprennant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique et de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.

5            8        Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle (B) est un polypropylène portant des greffons polyamide qui résulte de la réaction (i) d'un homopolymère ou d'un copolymère (B3) du propylène comprenant un monomère insaturé X, greffé ou copolymérisé, avec (ii) un polyamide (B2).

10           9        Composition selon la revendication 8 dans laquelle (B3) est un copolymère éthylène-propylène majoritaire en propylène, en moles, greffé par l'anhydride maléique.

15           10        Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 dans laquelle (B2) est choisi parmi le PA 6, le PA-11, le PA 12, le copolyamide à motifs 6 et motifs 12 (PA-6/12), et le copolyamide à base de caprolactame, hexaméthylènediamine et acide adipique (PA-6/6.6).

20           11        Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 dans laquelle (B2) est un oligomère mono aminé de PA 6.

12        Films constitués des compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes.

25           13        Structures multicouches comprenant un film selon la revendication 12 et emballages comprenant ces structures.